

27.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

097890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 1日

FILED 03 OCT 2000

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-024197

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant (s):

三菱製紙株式会社

JP 00/05028

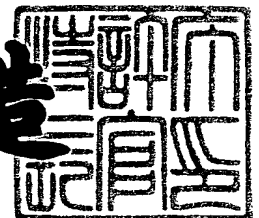
JU

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3073538

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2652-01

【提出日】 平成12年 2月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 塚田 英孝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 加藤 隆久

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 恩田 怡彦

【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

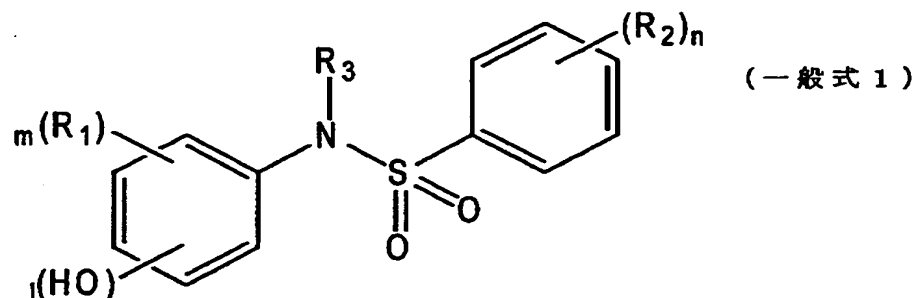
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物がベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 該支持体中の非木材パルプ含有量が 1 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体が一般式 1 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 いずれか記載の感熱記録材料。

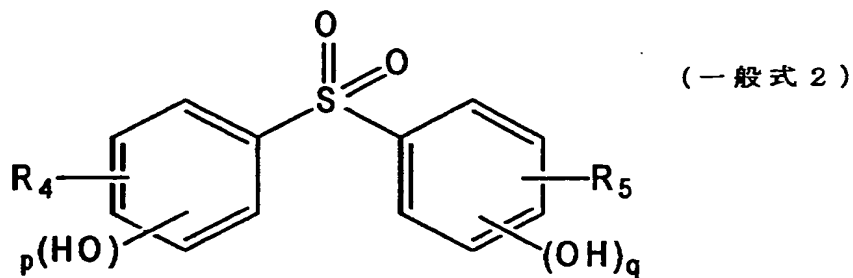
【化 1】



(式中、R 1、R 2 及び、R 3 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、m は 1 ～ 4 の整数を表し、l は 1 ～ 2 の整数を表す。)

【請求項 4】 該ジフェニルスルホン誘導体が一般式 2 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 いずれか記載の感熱記録材料。

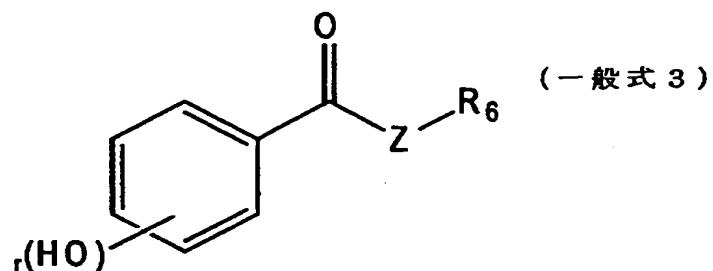
【化 2】



(式中、R₄、R₅は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、或いはアリールオキシ基を示し、pは1から3の整数、qは0から2の整数を表す。)

【請求項 5】 該安息香酸誘導体が一般式 3 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1～2 いずれか記載の感熱記録材料。

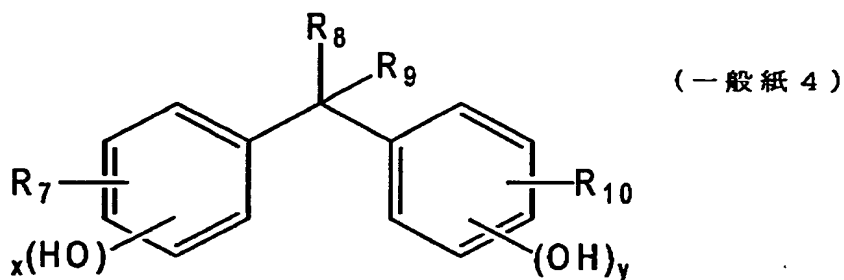
【化 3】



(式中、Zは酸素原子、或いはNH基を表し、R₆はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を表し、rは1～4の整数を表す。)

【請求項 6】 該ジフェニルメタン誘導体が一般式 4 で示される化合物であることを特徴とする請求項 1～2 いずれか記載の感熱記録材料。

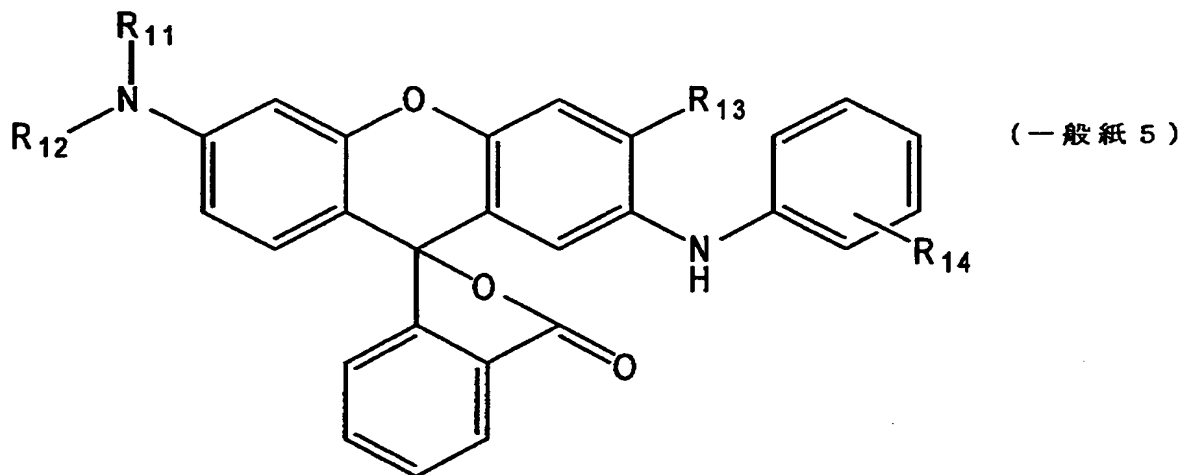
【化 4】



(式中、R 7、R 8、R 9、R 1 0は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、或いはアリールオキシ基を示し、xは1から3の整数、yは0から2の整数を表す。)

【請求項 7】 該染料前駆体が一般式 5 で示されるキサンテン化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか記載の感熱記録材料。

【化 5】



(式中、R 1 1、R 1 2はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、R 1 3は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R 1 4は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体に非木材パルプを含有し、かつ熱応答性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号公報、同 4 5 - 1 4 0 3 9 号公報などに開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

【 0 0 0 3 】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書発行に用いられる携帯用端末機にも感熱記録材料が用いられ、省電力、高速印字が必要とされ、熱応答性に優れた感熱記録材料が要求されるようになっている。

【 0 0 0 4 】

熱応答性を向上させる手法として、特開昭 5 8 - 7 6 2 9 3 号公報には、染料前駆体の微粒化等の手法が記載されているが、これらの手法は、耐熱地肌かぶり等、地肌汚れの要因となってしまう。

【 0 0 0 5 】

また、環境、資源問題等からの要請により、支持体に非木材パルプを含有する事が望まれるようになってきている。非木材パルプの原料となる非木材繊維物質は、何れも極めて短期間で成長し、収穫することができる。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら問題点を解決し、支持体に非木材パルプを含有し、かつ熱応答性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とした。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究した結果、課題を解決することができる本発明の感熱記録材料を発明するに至った。

即ち、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物がベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする感熱記録材料である。

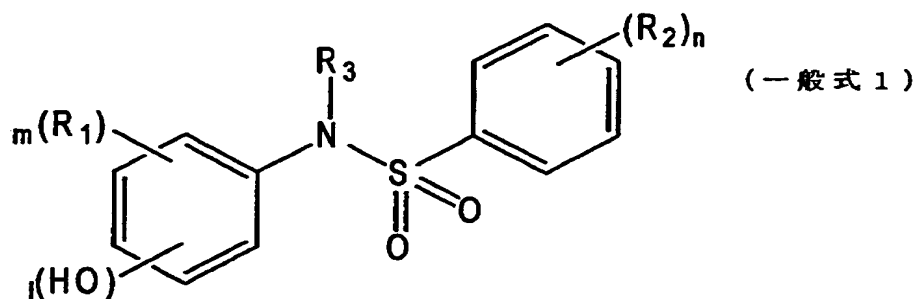
【0008】

また、該支持体中の非木材パルプ含有量が10重量%以上であることを特徴とする感熱記録材料である。

【0009】

また、該ベンゼンスルホンアミド誘導体が一般式1で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化6】

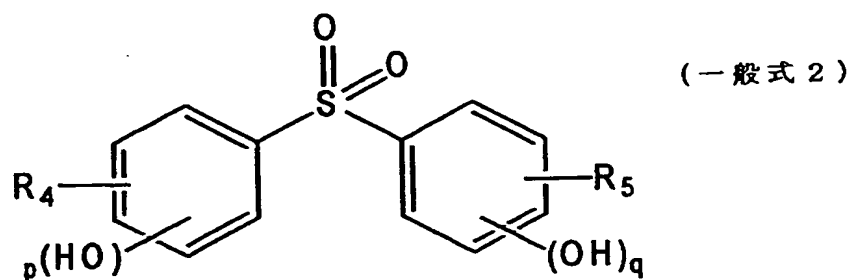


(式中、R1、R2及び、R3は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、mは1～4の整数を表し、lは1～2の整数を表す。)

【0010】

また、該ジフェニルスルホン誘導体が一般式2で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 7】

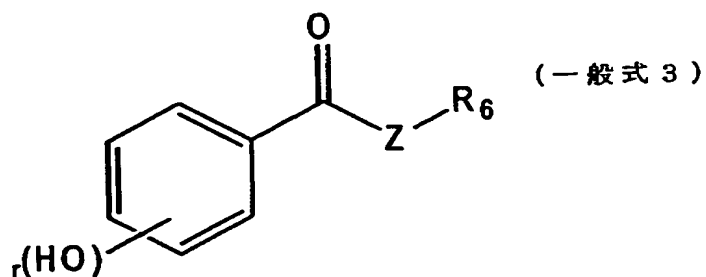


(式中、R4、R5は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、或いはアリールオキシ基を示し、pは1から3の整数、qは0から2の整数を表す。)

【0011】

また、該安息香酸誘導体が一般式3で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 8】

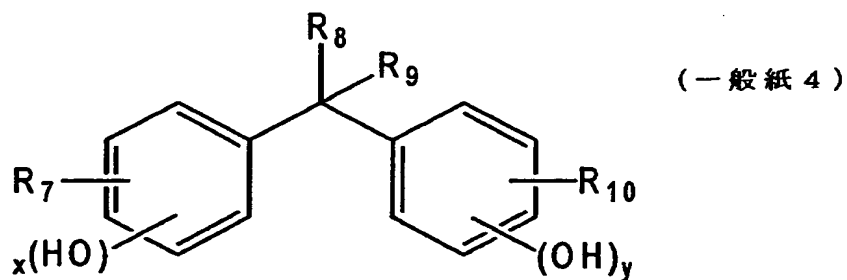


(式中、Zは酸素原子、或いはNH基を表し、R6はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を表し、rは1～4の整数を表す。)

【0012】

また、該ジフェニルメタン誘導体が一般式4で示される化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 9】

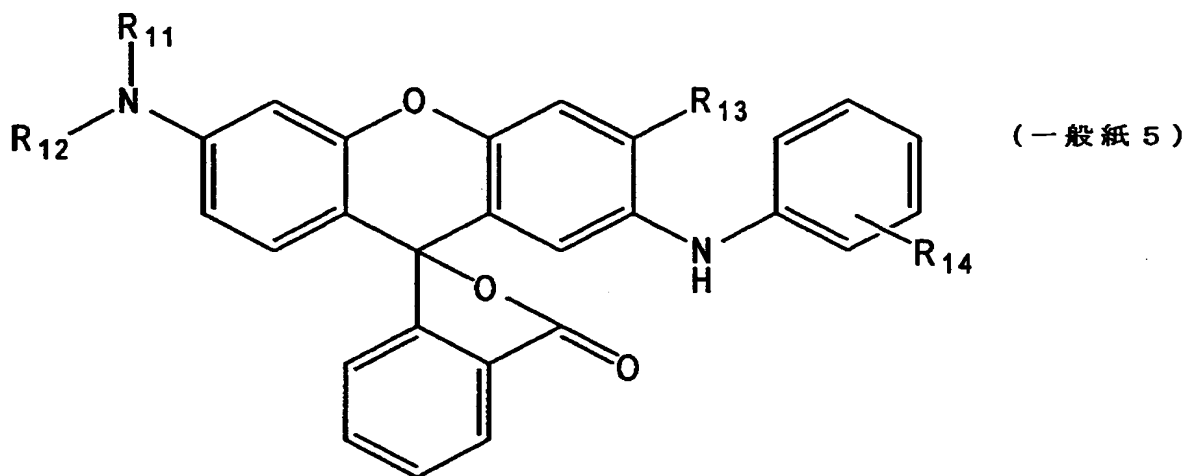


(式中、R 7、R 8、R 9、R 10 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、或いはアリールオキシ基を示し、x は 1 から 3 の整数、y は 0 から 2 の整数を表す。)

【0013】

また、該染料前駆体がキサンテン化合物であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 10】



(式中、R 11、R 12 はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、R 13 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を示し、R 14 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基を示す。)

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。本発明の感熱記録材料は、非木材パルプを含有する支持体上に熱により発色する感熱記録層を設けたものである。

【 0 0 1 5 】

本発明の感熱記録材料の支持体に使用する非木材パルプとしては、大麻、亜麻、ジュート、ケナフ、楮、三桠、雁皮、桑等の韌皮繊維、芦、サバイ草、エスパルト草、穀物わら、バガス、竹等の硬質繊維、綿等の種毛繊維、カルナウバやし、マニラ麻、サイザル麻等の葉の繊維を挙げることができるが、本発明に係わる非木材パルプはこれに限定されるものではない。また、これら非木材パルプは必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【 0 0 1 6 】

なお、本発明で用いられる非木材パルプの平均繊維幅は10～40 μm であることが好ましく、10～20 μm がより好ましい。また、JAPAN TAPPIによる紙パルプ試験方法No. 52に準拠して測定した重量平均繊維長が0.5～2 μm であることが好ましく、0.6～1.2 μm がより好ましい。

【 0 0 1 7 】

重量平均繊維長が、この範囲より小さい場合、剛直度の低下が著しく、また、この範囲を超えて大きい場合は、地合の悪化による印字品位低下に繋がる。

【 0 0 1 8 】

非木材パルプは、嵩高で断熱性に優れ、熱応答性に優れた感熱記録材料を得ることが出来る。故に、支持体中の非木材パルプ含有量が10重量%以上であることが好ましい。更に好ましくは、30重量%以上である。

【 0 0 1 9 】

本発明の感熱記録材料の支持体には、非木材パルプと共に木材パルプを含有させてもよい。具体的な木材パルプの例としては、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、針葉樹サルファイトパルプ、広葉樹サルファイトパルプ等の晒ケミカルパルプ、白色度が高いメカニカルパルプ等、更に損紙、古紙などから再生した古紙パルプ等が挙げられる。また、これら木材パルプは必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の実施に用いられる非木材パルプ及び木材パルプは、通常製紙業界で汎用的に用いられている各種叩解機により叩解してもよいが、抄紙適性、強度、平滑性、地合の均一性等の紙の諸特性を向上させるため、ダブルディスクリファイナー叩解機により叩解されることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

叩解されたパルプスラリーは、抄き簀を用いる手抄き法、または長網抄紙機、丸網抄紙機などの各種抄紙機により抄紙される。

【 0 0 2 2 】

この際、本発明では、通常抄紙に際して用いられるパルプスラリーの分散助剤、乾、湿紙力増強剤、填料、サイズ剤、定着剤などの諸添加物は、全て必要に応じて添加することが可能である。さらに、必要であればpH調節剤、染料、有色顔料、および蛍光増白剤なども添加することが可能である。

【 0 0 2 3 】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1～4に示すものが挙げられ、これらは単独、或いは2種以上併用して用いることができる。

【 0 0 2 4 】

一般式1で示される具体的なベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-メチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p

ートルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-p-ートルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-p-ートルエンスルホンアミド等を挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに限定されるものではない。また、これらのベンゼンスルホンアミド誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0025】

ベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ートルエンスルホンアミド及び、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ートルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ートルエンスルホンアミドの併用及び、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ートルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドの併用が好ましく用いられる。

【0026】

一般式2で示される具体的なジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、3,4,4'-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3,4,3',4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、2,3,4-トリ

ヒドロキシジフェニルスルホン等を挙げることができるが、本発明に係わるジフェニルスルホン誘導体は、これに制限されるものではない。また、これらのジフェニルスルホン誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0027】

一般式3で示される具体的な安息香酸誘導体の例としては、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができるが、本発明に係わる安息香酸誘導体は、これに制限されるものではない。また、これらの安息香酸誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0028】

一般式4で示される具体的なジフェニルメタン誘導体の例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジエチルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジブチルエタン等を挙げることができるが、本発明に係わるジフェニルメタン誘導体は、これに制限されるものではない。また、これらのジフェニルメタン誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0029】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般式5で示されるキサンテン化合物が挙げられる。

【0030】

具体的な例としては、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-ト

リル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等を挙げることができるが、本発明に係わる染料前駆体は、これに制限されるものではない。また、これらの染料前駆体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

【0031】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために、熱可融性物質を含有させることができる。この場合、60℃～180℃の融点を持つものが好ましく、特に80℃～140℃の融点を持つものがより好ましく用いられる。

【0032】

具体的には、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、 α 、 α' -ジフェノキシキシレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、4-アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、等公知の熱可融性物質が挙げられる。これらの化合物は単独もしくは2種以上併用して使用することもできる。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、熱可融性物質が5～50重量%を占めることが好ましい。

【0033】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、各発色成分を微粉碎して得られる各々の水性分散液とバインダーなどを混合し、支持体上に塗工、乾燥するこ

とにより得られる。感熱記録層の層構成は、単一であっても、多層であってもよい。

【 0 0 3 4 】

感熱記録層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々のバインダーを用いることができる。

【 0 0 3 5 】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【 0 0 3 7 】

また、感熱記録層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的から、

ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤、耐光性向上等の目的から、ベンゾフェノン系、ベンソトリアゾール系等の紫外線吸収剤、分散・湿潤剤として、アニオン性、ノニオン性の高分子量のものを含む界面活性剤、さらには蛍光染料、消泡剤などが必要に応じて添加される。

【 0 0 3 8 】

感熱記録層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を支持体に塗工し、乾燥により感熱記録層を形成させることができる。

【 0 0 3 9 】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が適当である。 0.1 g/m^2 よりも少量である場合には十分な記録画像が得られず、また、 2.0 g/m^2 を越えて多くても、熱応答性の向上が見られず、コスト的にも不利である。

【 0 0 4 0 】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明における感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 0 4 1 】

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フ

イラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を用いることができる。

【0042】

アンダーコート層の樹脂としては、通常の塗工で用いられる種々の水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることができる。例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性樹脂、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性樹脂などが挙げられる。

【0043】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層を設けた後、さらにその上に水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とする保護層を1層以上設けて、画像保存性を向上させることができる。また、電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂を使用してもよい。保護層の乾燥塗工量は $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0044】

保護層の水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、従来公知の水溶性高分子または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキ

シメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物などを用いることができる。

【0045】

水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどを用いることができる。

【0046】

電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂としては、エチレン性不飽和結合を有する物が挙げられる。例えば、不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリル、ウレタンアクリル、エポキシアクリル、ポリエーテルアクリル、側鎖アクリロイル型アクリル樹脂、ポリチオール／アクリル誘導体、ポリチオール／スピロアセタール等のラジカル重合系、エポキシ樹脂等のカチオン重合系を用いることができる。

【0047】

保護層には、記録走行性、筆記性等を向上させる目的で、顔料を含有させることが可能である。顔料の具体例としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することが

できる。

【 0 0 4 8 】

また、保護層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等記録走行性向上の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックスなどの滑剤が必要に応じて添加される。

【 0 0 4 9 】

アンダーコート層、保護層の形成方法も、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗液を塗工し、乾燥により形成させることができる。

【 0 0 5 0 】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後にスーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

【 0 0 5 2 】

(1) 支持体の作製

バガスパルプを濃度 4 % で水に分散し、ダブルディスクリファイナーを用いて、濾水度がカナディアン・スタンダード・フリーネス・テスターで 3 0 0 m l になるように叩解しパルプスラリーを得た。

【 0 0 5 3 】

このパルプスラリーに填料として軽質炭酸カルシウムと硫酸バンド、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーとカチオン化澱粉を下記に示す割合で添加し、水で希釈して 1 % スラリーとした。

軽質炭酸カルシウム

総パルプ量に対し 1 0 %

| | |
|-------------|-----------------|
| 硫酸バンド | 総パルプ量に対し 0.5 % |
| アルキルケテンダイマー | 総パルプ量に対し 0.08 % |
| カチオン化澱粉 | 総パルプ量に対し 1.0 % |

【 0 0 5 4 】

このスラリーを長網抄紙機により坪量 40 g/m^2 になるように抄造した。その原紙に、下記の配合よりなるサイズプレス液で、5 % イソプロピルアルコール水溶液で測定した 30 秒コップ吸水度が 20 g/m^2 になるようにサイズプレス処理を行った。

| | |
|----------------|--------|
| 酸化澱粉 | 3 部 |
| スチレン／アクリル酸共重合体 | 0.2 部 |
| 水 | 96.8 部 |

【 0 0 5 5 】

(2) 感熱塗工用紙の作製

(1) で作製した支持体上に、下記の配合よりなる塗工液を固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

| | |
|----------------------|-------|
| 焼成カオリン | 100 部 |
| 50 % スチレンブタジエン系ラテックス | 24 部 |
| 水 | 200 部 |

【 0 0 5 6 】

(3) 感熱塗工液の調製

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 A ~ I を調製した。

【 0 0 5 7 】

<分散液 A>

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【 0 0 5 8 】

<分散液 B>

3 - (N - エチル - N - (3 - エトキシ) プロピル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

【0059】

<分散液C>

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 1 0 0 g と N - (2 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 1 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7 μ m になるまで粉碎した。

【0060】

<分散液D>

4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7 μ m になるまで粉碎した。

【0061】

<分散液E>

4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7 μ m になるまで粉碎した。

【0062】

<分散液F>

2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0. 7 μ m になるまで粉碎した。

【0063】

<分散液G>

4, 4' - ビス ((4 - メチルフェニル) スルホニル (アミノカルボニルアミノ) ジフェニル) メタン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール

水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

【 0 0 6 4 】

<分散液 H>

ベンジル-2-ナフチルエーテル 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

【 0 0 6 5 】

<分散液 I>

水酸化アルミニウム 2 0 0 g を 0 . 5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 8 0 0 g 中に分散し、ホモミキサーで 1 0 分間攪拌した。

【 0 0 6 6 】

実施例 1

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 1 5 % 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

| | |
|----------------------|---------|
| 分散液 A | 3 0 部 |
| 分散液 C | 7 0 部 |
| 分散液 H | 1 0 0 部 |
| 分散液 I | 5 0 部 |
| 4 0 % ステアリン酸亜鉛分散液 | 1 0 部 |
| 1 0 % 完全鹼化 P V A 水溶液 | 4 0 部 |

【 0 0 6 7 】

(4) 感熱記録材料の作製

(3) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0 . 3 g/ m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 8 】

実施例 2

実施例 1 の分散液 C を分散液 D に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感

熱記録材料を得た。

【 0 0 6 9 】

実施例 3

実施例 1 の分散液 C を分散液 E に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 0 】

実施例 4

実施例 1 の分散液 C を分散液 F に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 1 】

実施例 5

実施例 1 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 3 0 %、広葉樹晒クラフトパルプ (L B K P) 7 0 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 6

実施例 1 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 1 0 %、L B K P 9 0 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 3 】

実施例 7

実施例 1 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 5 %、L B K P 9 5 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 4 】

実施例 8

実施例 1 の分散液 A を分散液 B に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 5 】

比較例 1

実施例 1 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 1 0 0 % にした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 6 】

比較例 2

実施例 2 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 1 0 0 % にした以外は、実施例 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 7 】

比較例 3

実施例 3 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 1 0 0 % にした以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 8 】

比較例 4

実施例 4 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 1 0 0 % にした以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 9 】

比較例 5

実施例 1 の分散液 C を分散液 G に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 8 0 】

以上の実施例 1 ～ 8、比較例 1 ～ 5 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ～ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

〔熱応答性〕

大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット / m m、ヘッド抵抗 1 6 8 5 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 2 1 V、パルス幅 1. 0 m s e c で通電して印字し、発色濃度をマクベス R D - 9 1 8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大き

い方が熱応答性に優れる。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

| | 熱応答性 |
|-------|------|
| 実施例 1 | 1.38 |
| 実施例 2 | 1.27 |
| 実施例 3 | 1.35 |
| 実施例 4 | 1.29 |
| 実施例 5 | 1.34 |
| 実施例 6 | 1.30 |
| 実施例 7 | 1.26 |
| 実施例 8 | 1.29 |
| 比較例 1 | 1.25 |
| 比較例 2 | 1.11 |
| 比較例 3 | 1.20 |
| 比較例 4 | 1.15 |

| | |
|-------|------|
| | |
| 比較例 5 | 1.02 |

【 0 0 8 3 】

上記表 1 から明らかなごとく、実施例 1 ～ 8 は比較例 1 ～ 5 に比べ熱応答性に優れる。実施例 1 は比較例 1 に比較して、実施例 2 は比較例 2 に比較して、実施例 3 は比較例 3 に比較して、実施例 4 は比較例 4 に比較して、熱応答性に優れる。これは、支持体中に非木材パルプを含有することに因る。

【 0 0 8 4 】

実施例 1 は実施例 8 に比べ熱応答性に優れる。これは、電子供与性の染料前駆体が、一般式 5 で示される化合物を使用していることに因る。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 ～ 実施例 4 は比較例 5 に比べ熱応答性に優れる。これは実施例 1 ～ 4 が、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を使用していることに因る。

【 0 0 8 6 】

【発明の効果】

支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物がベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から少なくとも 1 種以上選択することにより、熱応答性に優れ、かつ資源問題等からの要請による環境対応感熱記録材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非木材パルプを用いた支持体を使用し、熱応答性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物がベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種以上である。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 8 0]

| | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号 |
| 氏 名 | 三菱製紙株式会社 |